

Eliminació d'Acid Yellow 25 i Acid Blue 92 mitjançant el mètode de la coagulació - floculació

Autor: Rosa Murcia Comas

Enginyeria Tècnica Industrial - esp. Química Industrial, Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Vilanova i la Geltrú
Universitat Politècnica de Catalunya

Resum

La indústria tèxtil genera cada any milers de tones d'efluents d'aigua residual amb components colorants procedents del seu propi procés de tintat. L'abocament d'aquestes substàncies tòxiques cada cop preocupa més a les indústries, ja que han de fer front a la depuració d'aquests efluents.

S'utilitzen diferents mètodes per eliminar els colorants dels efluents, com ara la fotodescomposició, la ultrafiltració o la biodegradació, però degut al seu alt cost econòmic, aquests mètodes no són utilitzats pel tractament de grans quantitats d'efluents. Les tècniques més comunes són l'adsorció i la coagulació - floculació [1].

En aquest estudi es vol observar el comportament de l'eliminació de dos colorants azoics escollits utilitzant la tècnica de la coagulació - floculació, fent servir el quitosà, un biopolímer no tòxic, com a coagulant per a dur a terme la coagulació dels colorants.

1. Introducció

La coagulació - floculació de partícules col·loïdals es dona gràcies a diferents mecanismes, incloent atraccions electrostàtiques, adsorcions (relacionades amb el grup d'amines protonat del coagulant, el quitosà), ponts entre partícules (relacionat amb l'alt pes molecular del polímer). En molts casos, la quantitat de grups amina protonats afegits a la solució no és suficient per la neutralització de les càrregues anióniques, per això l'eliminació de les partícules pot ser explicada amb la combinació de diferents mecanismes com l'electrostàtic i ponts entre partícules. Per aquesta raó, l'eficiència del quitosà per el tractament de colorants aniónics depèn del seu grau de deacetilació i el seu pes molecular, la concentració i paràmetres addicionals de la solució (concentració de colorant, pH, etc.) [2].

Aquest treball es centra en la coagulació - floculació dels colorants Acid Yellow 25 i Acid Blue 92 utilitzant quitosà. Els experiments s'han realitzat amb tres pH inicials (pH 3, 5 i 7), amb quatre concentracions de cada colorant diferents (25, 50, 100 i 200 mg/L). S'ha utilitzat sempre la mateixa concentració de la solució de quitosà, 10 g/L per tal de determinar també el ràtio molar òptim entre els grups sulfònics dels colorants i els grups amina del quitosà per a la màxima eliminació de colorant. Aquest ràtio molar servirà per calcular el ràtio colorant/grups amina del polímer

saturat i per comprovar l'estequiometria de reacció entre el colorant i el quitosà (en el cas de l'Acid Yellow és de 1:1 on un grup sulfònic de la molècula de colorant reacciona amb el grup amina del quitosà i per l'Acid Blue és de 3:1 on es necessitaran 3 grups amina per a que reaccionin els 3 grups sulfònics que té una sola molècula de colorant).

2. Material i mètodes experimentals

2.1 Els colorants

Els colorants azoics són el tipus de colorant més utilitzats actualment, suposant més del 50% dels colorants comercials que existeixen avui en dia.

A la seva estructura els colorants azoics contenen grups azo (-N=N-) i són colorants aniónics. Aquests colorants s'obtenen de la diazotació d'arilamines primàries amb àcids i posteriorment es duu a terme una copulació, on s'hi fa reaccionar una amina aromàtica [3].

Els colorants escollits per aquest estudi són l'Acid Yellow 25 i l'Acid Blue 92, subministrats per Sigma-Aldrich (EEUU).

L'Acid Yellow 25 està caracteritzat per ser un colorant monoazoics amb un grup sulfònic, mentre que l'Acid Blue 92 també és monoazoics però conté 3 grups sulfònics a la seva molècula (veure Fig.1 i 2 respectivament).

Els pesos moleculars per el primer colorant és de 549,55g/mol i de 695,59 g/mol per al segon colorant.

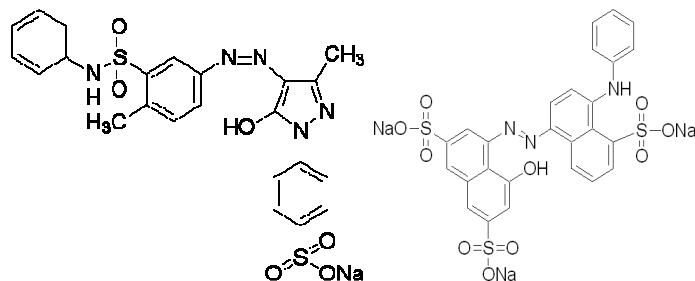


Fig.1 i 2: Estructura de l'Acid Yellow 25 i l'Acid Blue 92 respectivament

El colorant subministrat comercialment té un contingut del 40% en colorant pur en ambdós casos. Aquesta dada s'ha

tingut en compte a l'hora de l'eliminació i el càlcul dels ràtios dels colorants.

La concentració residual després de la coagulació – floculació s'ha mesurat mitjançant l'espectrofotometria molecular amb un a longitud d'ona de 391 nm per a l'Àcid Yellow 25 i de 571 nm per a l'Àcid Blue 92 després del control del pH de les mostres, afegint dues gotes d'àcid sulfúric per a mantenir el pH constant a l'hora de fer les mesures, ja que pot variar el resultat si en varia el pH.

2.2 El quitosà

El quitosà, subministrat per Aber Technologies (França), és una fibra natural biodegradable, biocompatible i no tòxica, que actua com a biopolímer i que s'obté a partir de la deacetilació de la quitina, el principal component dels exosquelets de molts insectes i crustacis.

La quitina, mitjançant una deacetilació amb medis aquosos àlcalis, produeix el quitosà, el qual pot tenir diferents graus de deacetilació segons els usos finals que hagi de tenir. L'utilitzat és del 87% D.A (deacetilat) i un pes molecular de 166,44 g/mol, i es subministra en forma de pols blanca [4].

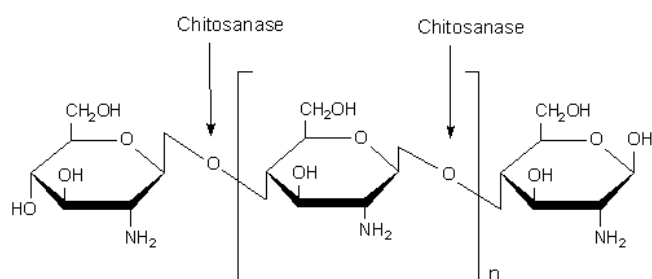


Fig. 3: Estructura del quitosà

En aquest treball s'ha fet servir quitosà en solució al 10 % (10 g/L).

Per obtenir la solució de quitosà cal dissoldre la pols de quitosà en 98 g d'aigua desmineralitzada i amb 1 g d'àcid acètic glacial, sota agitació durant una nit. El pH final ha de ser d'unes 4-5 unitats de pH.

2.3 Mètode experimental de la coagulació – floculació

S'ha experimentat amb els dos colorants en solució, amb concentracions inicials de 25, 50, 100 i 200 mg/L i a diferents valors de pH (3, 5 i 7).

Primerament es va fer una prova amb 3 solucions de colorant, en un volum de 300 mL cada un amb la concentració i pH desitjats, per tal de fixar els punts de referència al voltant del valor calculat de quitosà òptim per a coagular el màxim de colorant possible (càlculs estequiomètrics). En un dels vasos de precipitats hi afegirem el volum teòric de quitosà calculat i als altres dos, valors més grans i més petits. Procedim a experimentar amb el Jar-Test, agitant els 3 vasos a una velocitat inicial de les pales giratòries de l'instrument a 200 rpm durant 3 minuts i

a continuació baixant la velocitat a 40 rpm durant 15 minuts. Un cop passat aquest temps, deixem reposar les mostres durant 2 hores (en les quals el colorant coagulat sedimentarà). Després, amb l'ajuda d'un filtre i una xeringa, es filtren uns 15 mL que dipositarem en tubs d'assaig enumerats i es mesurarà el pH final de la solució dels tubs, i a continuació es determina la concentració final gràcies al espectrofotòmetre molecular, havent ajustat el pH amb àcid sulfúric per evitar interferències en l'anàlisi.

Segons les concentracions d'aquestes tres primeres mostres, es preparen 6 vasos més amb solució de colorant, afegint volums de quitosà adients (repartint els volums de forma que estiguin al voltant del valor teòric per a construir després una corba de coagulació – floculació) i es repeteix tot el procés d'experimentació, per obtenir les concentracions finals de tots els vasos de precipitats.

2.4 Mètode experimental de la determinació de la cinètica

Les proves de la velocitat de sedimentació són útils per comparar el treball de varies dosis de coagulant i comparar el treball dels coagulants experimentalment i els de les plantes de tractament d'aigües.

Gràcies a l'estudi de la cinètica aconseguim obtenir el temps necessari òptim per a que el colorant coagulat sedimenti i es pugui eliminar la màxima quantitat possible de la solució final (solució residual).

La metodologia experimental consisteix en omplir 8 vasos de precipitats amb un volum de 300 mL de solució de colorant en cada un, amb una concentració i pH determinats.

Com en el cas anterior, les concentracions que s'estudien són les de 25, 50, 100 i 200 mg/L de colorant a valors de pH per als dos colorants utilitzats.

En cada un dels vasos s'hi afegeix el valor òptim de quitosà d'eliminació de colorant que s'ha trobat en els anteriors experiments, depenent de cada concentració i pH.

L'utilització del Jar-Test també es fa servir una velocitat de gir de 200 rpm durant 3 minuts i a continuació es disminueix fins a 40 rpm durant 15 minuts més.

Un cop agitats, traiem del instrument els vasos per a deixar-los reposar en una taula. A partir d'aquest moment, es controla el temps amb un cronòmetre per saber quan és necessari extreure mostres. La primera mostra es treu passats 5 minuts des de que s'ha tret el vas del Jar-Test, la segona mostra es pren passat 10 minuts, utilitzant el segon vas, la tercera mostra després de 30 minuts i s'extreu del tercer vas i així successivament per als temps d'espera de 1 hora, 2 hores, 5 hores, 10 hores i 20 hores (última mostra).

En cada extracció, amb l'ajut d'un filtre i una xeringa, es filtren 15 mL de mostra de solució sobrenedant de la solució residual, es mesura el pH final i s'ajusta el pH amb dues gotes d'àcid sulfúric per a l'anàlisi de la concentració final amb l'espectrofotòmetre.

3. Resultats i discussió

3.1 Coagulació – floculació

3.1.1 Influència de la concentració inicial de la solució

S'ha variat la concentració inicial de colorant per determinar la millor dosi de coagulant per a cada una. El colorant aniónic, que conté grups sulfònics, és atret pels grups amina protonats del coagulant: aquesta reacció neutralitza les càrregues anióniques del colorant, les quals s'enllacen entre elles i poden sedimentar. Quan els grups amina neutralitzen completament les càrregues anióniques, l'eliminació de colorant és màxima. Si seguim augmentant la quantitat de coagulant a la solució, s'esdevé una re-estabilització a la suspensió i decreix l'eficàcia del procés.

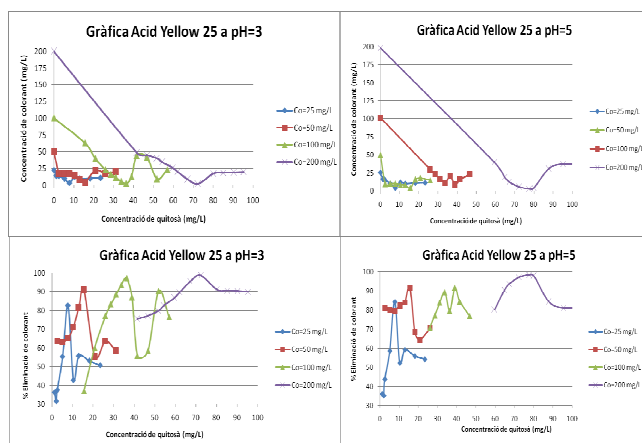


Fig.4: Influència de la concentració inicial per l'Acid Yellow 25

A la figura 4 es poden observar les dues gràfiques de la coagulació – floculació i a sota les dues gràfiques de l'eliminació del colorant en percentatge amb els diferents valors de concentracions inicial utilitzades en l'experiment amb el seu valor de pH inicial corresponent. No s'ha utilitzat el valor de pH 7 per a l'Acid Yellow ja que a aquest valor la solució de colorant precipitava (degut probablement a la presència de surfactants i altres espècies contingudes dins del 60 % d'impureses que conté el colorant comercial), fet que va fer impossible l'experimentació amb aquest pH.

S'observa que per a concentracions més elevades, hi ha una major eliminació de colorant, gràcies a que s'ha necessitat més quantitat de quitosà per a coagular. Això significa que les cadenes polimèriques poden ser més llargues i la unió amb els grups sulfònics (del colorant) als centres actius del polímer (grups amina) és més efectiva, millorant el procés d'eliminació.

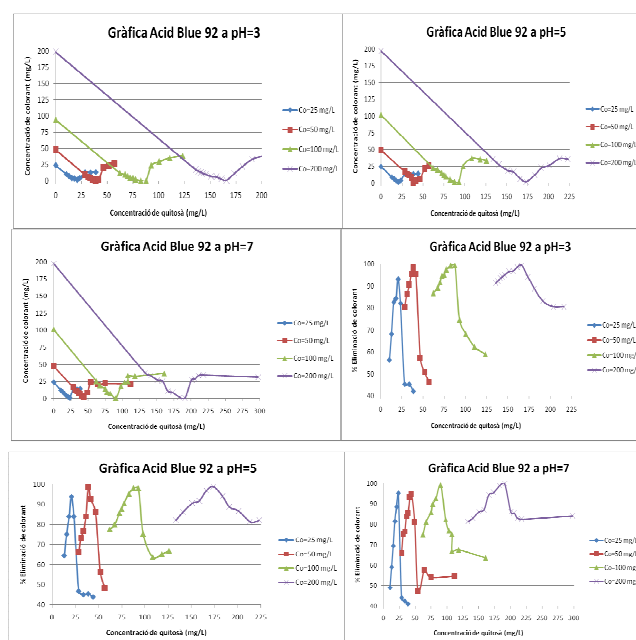


Fig. 5: Influència de la concentració inicial per l'Acid Blue 92

A la figura 5, en el cas de l'Acid Blue 92, també al augmentar la concentració de colorant augmenta el volum de quitosà, fent l'eliminació més efectiva.

3.1.2 Influència del pH inicial de la solució

El pH és un dels factors més importants a tenir en compte en la tècnica de la coagulació – floculació. Estudis anteriors amb colorants azoics demostren que a pH 3, la quantitat necessària de quitosà a afegir és menor que la necessària per realitzar la coagulació a pH 5 [5]. Això s'explica gràcies a les propietats àcid-base del quitosà. El pKa (constant d'acidesa) dels grups amina depenen fortament del grau de deacetilació del quitosà. El pKa dels grups amina és de 6,3-6,4 per a un quitosà dissociat completament (un grau de deacetilació del 90% aproximadament). Això significa que al voltant de pH 5, més del 90% dels grups amina estaran protonats. És important saber que, a major addició de quitosà, es nota un canvi de pH significant en la solució final. A pH 3, el valor de pH final varia poc (unes 0,2 unitats de pH), mentre que a pH 5, els valor de la solució final pot arribar a ser de 3,5 – 4 unitats de pH, per el que el resultat és que els pH finals són del mateix ordre de magnitud a tots els experiments.

A simple vista sembla que disminuir el pH sigui el millor perquè la quantitat requerida de quitosà és menor, però en realitat té conseqüències negatives en els resultats. Per tant, si incrementem el valor de pH inicial, decreix la concentració de la solució residual final, degut a un efecte d'enllaç creuat del colorant polianiónic (amb les unitats amina) i així eliminar més quantitat de colorant.

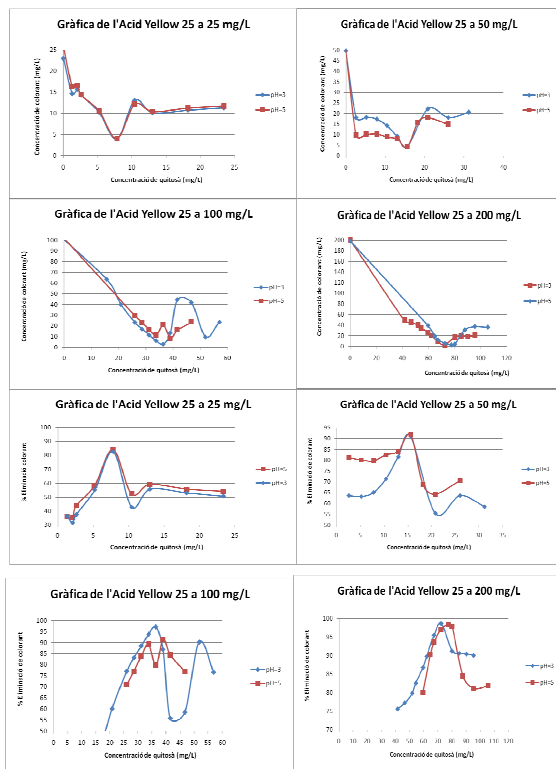


Fig. 6: Influència del pH inicial per l'Acid Yellow 25

A la figura 6 es tornen a mostrar les gràfiques de la coagulació – floculació per a l'influència del pH a diferents concentracions de solució inicial i les gràfiques en percentatge d'eliminació del colorant Acid Yellow 25. Es comprova que, com s'ha dit abans, no s'ha utilitzat el valor de pH 7.

En aquests resultats, no es veu una gran variació entre pH 3 i 5 sobretot en les gràfiques de la coagulació – floculació, però a les gràfiques d'eliminació de colorant si s'observa molt millor que a pH 5 s'obtenen valors més elevats d'eliminació del colorant.

Utilitzant els valors d'aquests experiments, es podran calcular els ràtios en el següent apartat, per confirmar que la relació estequiomètrica de l'Acid Yellow amb el quitosà és de 1:1.

A continuació es mostra la figura 7, amb els resultats de l'influència del pH inicial per al colorant Acid Blue 92.

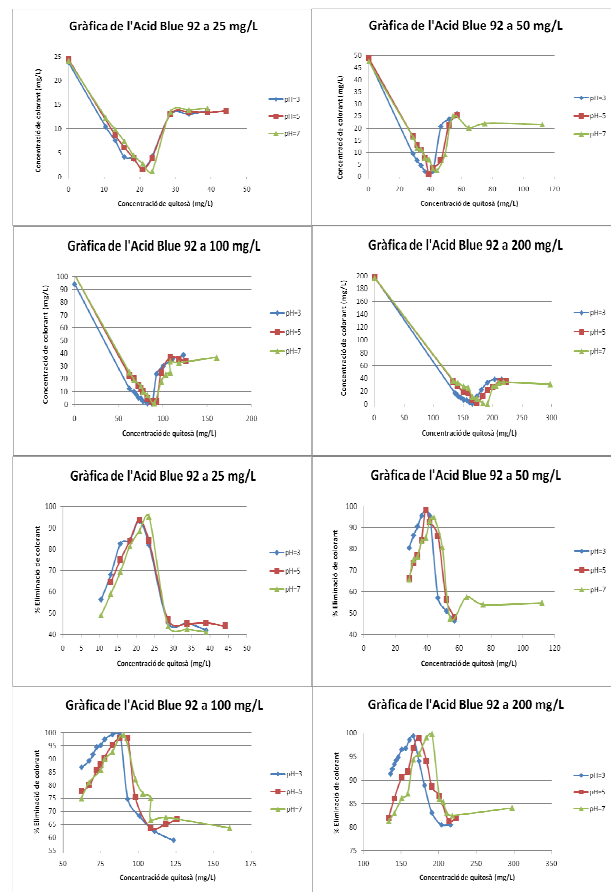


Fig. 7: Resultats de l'influència del pH inicial per l'Acid Blue 92

En el cas de l'Acid Blue 92 sí que s'observa més clarament una tendència a millorar l'eliminació de colorant a valors de pH més elevats. Si baixem el valor de pH també disminuïm la dosi de quitosà requerida. Això és degut a que, la relació estequiomètrica entre els grups sulfònics i els amina és més gran de 3:1. Com es veurà al següent apartat, també es pot calcular el ràtio per aquest colorant amb les dades obtingudes d'aquesta experimentació.

3.2 Càlcul del ràtio molar dels colorants

Amb els valors obtinguts en les anteriors experimentacions, es pot trobar el ràtio molar de cada colorant.

Per fer-ho s'ha de tenir en compte la concentració del quitosà que s'ha fet servir (10 g/L) i la relació de que per cada gram de quitosà hi ha 4,704 mmol de grups amina.

Amb aquesta informació es pot trobar el coeficient [n] (on [n]: mol colorant/ mol grups amina) representant el ràtio molar en una dosi òptima de quitosà [5]. D'aquesta forma es pot esbrinar si la relació estequiomètrica és la correcta (per l'Acid Yellow 25 s'ha dit que és de 1:1 i per l'Acid Blue 92 és de 3:1, basant-nos en les formes moleculars de cada component, on una molècula d'Acid Yellow té 1 grup sulfònic i la de Acid blue en té 3, la de quitosà només té 1 grup amina).

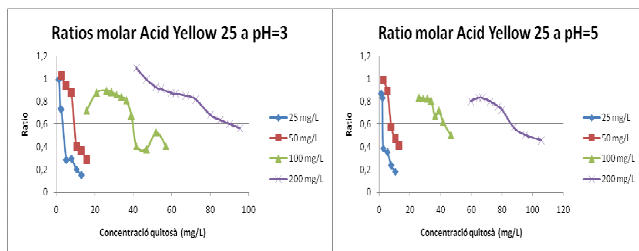


Fig. 8: Gràfiques ràtios molars per l'Acid Yellow 25

A la figura 8 es mostren les dues gràfiques amb les corbes per a cada concentració i a diferents pH inicials dels ràtios calculats pel colorant Acid Yellow 25. S'observa que els valors del coeficient $[n]$ on l'eliminació és màxima corresponen als valors d'entre 0,9-1. El valor de $[n]$ significa 1 mol de colorant/mol grup amina, per tant, el ràtio correspon a l'estequeometria de 1:1. Coincideix amb l'estequeometria teòrica que s'ha estat exposant durant tot el treball.

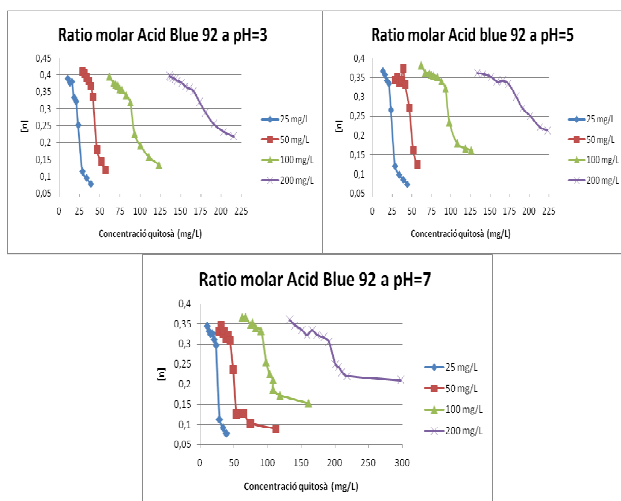


Fig. 9: Gràfiques ràtios molars per l'Acid Blue 92

En el cas de l'Acid Blue 92, com s'observa a la figura 9, els valors del coeficient $[n]$ on l'eliminació és màxima estan al voltant de 0,3-0,35, és a dir, 0,35 mol colorant/mol grups amina, cosa que significa que la relació estequiomètrica és de 3:1, també es compleix l'estequeometria.

3.3 Cinètica de la coagulació – floculació

3.3.1 Influència de la concentració inicial a la cinètica

Les següents figures mostren que l'eficiència de la coagulació – floculació depèn del temps de sedimentació dels flocs obtinguts quan tenim diferents valors de concentració inicial de colorant. A major temps de sedimentació, més clarificada es té la solució final i per tant, lliure de colorant.

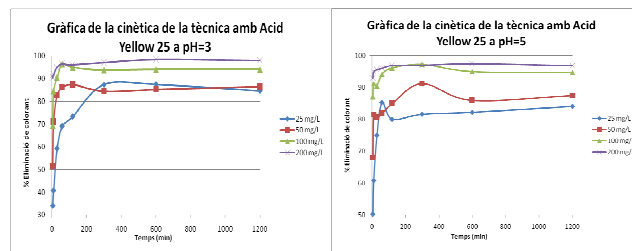


Fig. 10: Representació de les línies de la cinètica de la coagulació – floculació per l'Acid Yellow 25

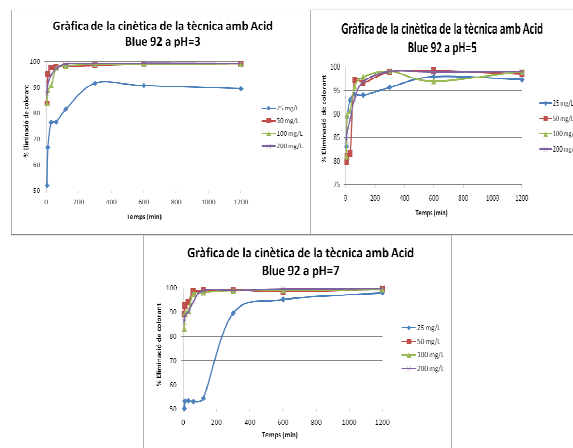


Fig. 11: Representació de les línies de la cinètica de la coagulació – floculació per l'Acid Blue 92

Els resultats de la cinètica d'aquests colorants (figures 10 i 11) amb l'influència de la concentració inicial, es veu que el sistema comença a estabilitzar-se a partir de 1 hora de temps d'espera (sedimentació), arribant a ser estable a partir de les dues hores, on l'eliminació de colorant és màxima.

3.3.2 Influència del pH inicial a la cinètica

En aquest cas es torna a estudiar la cinètica per a la tècnica de la coagulació – floculació depenent del valor inicial de pH de les solucions dels colorants.

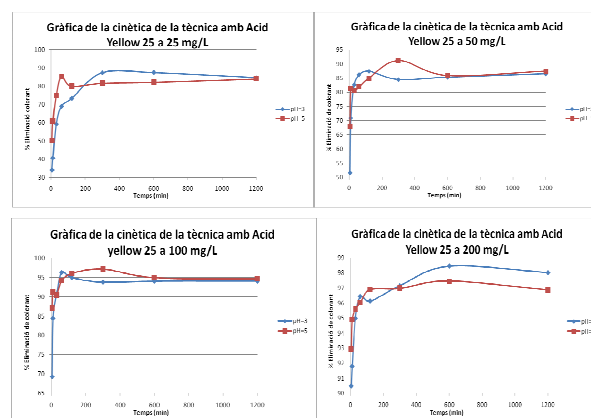


Fig. 12: Representació de les línies de la cinètica de la coagulació – floculació per l'Acid Yellow 25

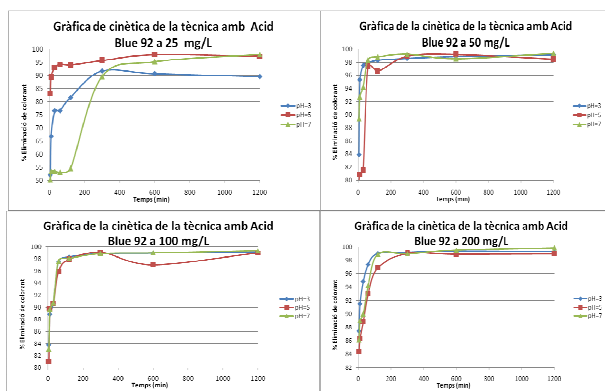


Fig. 13: Representació de les línies de la cinètica de la coagulació per l'Acid Blue 92

En totes les gràfiques exposades (figures 12 i 13), s'observa el mateix comportament per una influència del pH inicial a la cinètica tant en l'Acid Yellow 25 com en l'Acid Blue 92.

En ambdós casos, a partir de les dues hores de temps d'espera, la solució s'estabilitza i és on hi ha la màxima eliminació de colorant en cada cas.

Per aquest motiu, el temps d'espera és dues hores abans de treure les mostres a l'experimentació de coagulació – floculació, ja que així s'assegura una màxima eficàcia a l'hora d'eliminar colorants [5].

4. Conclusions

El quitosà en solució és molt eficaç per l'eliminació de colorants azoics com ho són l'Acid Yellow 25 i l'Acid Blue 92.

En les solucions de colorant acidificades, les càrregues de neutralització són les responsables de l'eliminació del colorant. Amb el mecanisme de desestabilització, les interaccions entre els colorant (grups sulfònics) i el quitosà (grups amina) produeixen un enllaç entre ells i insolubilitzen el material (que és com es formen els flocs).

Quan hi ha un excés de coagulant, es contribueix a una reestabilització del sistema, disminuint d'aquesta manera l'eliminació de colorant.

Tenint en compte els resultats d'aquest treball, es pot concloure que els valors òptims de pH són els de 5 i 7, tot i que a pH 3 també hi ha una bona eliminació però no tant accentuada, amb l'avantatge de que es consumeix menys quantitat de quitosà, que no pas als pH 5 i 7.

També s'observa que a major concentracions inicials, major és l'eliminació dels colorants, degut al augment de volum requerit de quitosà, per tant, hi hauran més cadenes polimèriques on el colorant podrà adherir-se i eliminar-ne més quantitat.

Segons els estudis de la cinètica, el temps òptim per eliminar una major quantitat de colorant és havent deixat sedimentar durant dues hores les solucions finals, ja que a aquest temps, l'estabilització és màxima i per tant, correspon als valors on ja no es pot eliminar més quantitat de colorant, essent l'eliminació màxima.

Respecte a les conclusions dels ràtios molars, comentar que efectivament, les relacions estequiomètriques del colorants són les mateixes que s'havien suposat sabent les estructures moleculars dels components, per tant per l'Acid Yellow 25 la relació estequiomètrica és de 1:1 (un mol de quitosà reacciona amb un mol de colorant) i per l'Acid Blue 92 la relació és de 3:1 (3 mols de quitosà reaccionaran amb un mol de colorant (ja que cada mol de colorant conté 3 grups sulfònics que reaccionen amb una amina cada un d'ells).

Aquest projecte ha contribuït a la línia d'estudi d'eliminació de colorants azoics dels efluent d'aigües residuals mitjançant biopolímer que es duu a terme a la universitat, juntament amb altres tipus de colorants i coagulants.

5. Referències

- [1] Arboleda Valencia, Jorge. *Teoría y práctica de la purificación del agua. 3a edición*. Editorial Acodal. Santa Fé de Bogotá 2000 ISBN 958-41-0015-7
- [2] Aguilar, M.I. *Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación-floculación*. Editorial Universidad de Murcia, Murcia 2002 ISBN 84-8371-308-X
- [3] Zollinger, H. *Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, 2nd edition*. Editorial VCH, Weinheim 1991 ISBN 3-527-28352-8
- [4] Weska R., Morua J., Batista L. *Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology*. Journal of Food Engineering 80 (2007) 749-753.
- [5] Guibal E., Roussy J. *Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan)*. Reactive & Functional Polymers 67 (2007) 33-42.